

Modelo Analítico de Difusión en Espacios Confinados

Analytic Model of Diffusion in Confined Spaces

F. Velásquez Rojas^{a,b}*, E. Medina Dagger^{a,b}

^aInstituto Venezolano de Investigaciones Científicas-IVIC. Laboratorio de Física Estadística de Sistemas Desordenados

^bUniversidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Caracas, Venezuela

Recibido: 23/02/2015; revisado: 28/3/2015; aceptado: 05/05/2015

F. Velásquez Rojas, E. Medina Dagger: Modelo Analítico de Difusión en Espacios Confinados. *Jou.Cie.Ing.* 7 (1): 24-32, 2015. ISSN 2145-2628.

Resumen

En este trabajo se realiza una aplicación de la teoría de difusión de Jörg Kärger de Medios Correlacionados Geométricamente específicamente para metano en Zeolita Silicalita. La Zeolita Silicalita es una estructura basada en un sistema de poros rectilíneos y diente de sierra (zig-zag) conectados, donde la difusión en cada dirección depende de correlaciones geométricas y efectos de memoria. Con base en simulaciones de Dinámica Molecular de trabajos previos, se modelarán las probabilidades de saltos entre distintos mínimos de energía local en presencia de un reservorio térmico. Las probabilidades de salto dependen crucialmente de las probabilidades de escape de las moléculas de metano en las intersecciones de los canales rectilíneos con los zig-zag. En base a este modelo simple se logran obtener con alta fidelidad los efectos de memoria/entrópicos obtenidos por Dinámica Molecular.

Palabras Clave: Zeolita Silicalita, Efectos de Entrópicos/Memoria, Probabilidades Condicionales, Medios Correlacionados Geométricamente.

Abstract

In this work we performed an application of Jörg Kärger's diffusion theory of Geometrically Correlated Media, specifically for methane in Silicalite Zeolite. Silicalite Zeolite is a structure based on a system of rectilinear and sawtooth (zig-zag) connected pores, where diffusion in each direction depends on geometrical correlations and memory effects. Based on Molecular Dynamics simulations from previous works, we model the probability of having jumps between different local energy minimums in the presence of a thermal reservoir. These jumps depend crucially on the probability of escape of methane molecules at the intersections of the straight channels with the zig-zag ones. Based on this simple model, we are able to obtain high fidelity memory/entropic effects as those obtained by Molecular Dynamics.

Keywords: Silicalite Zeolite, Memory/Entropic Effects, Conditional Probabilities, Geometrically Correlated Media.

1. Introducción

Los materiales adsorbentes microporosos tienen una amplia variedad de aplicaciones a nivel industrial, en especial en separación de mezclas de hidrocarburos,

importantes para la industria del petróleo [1–4]. Las zeolitas representan un tipo muy especial de estos materiales microporosos, son materiales altamente cristalinos con canales y cavidades bien definidas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables y

* fatimavelasquezrojas@gmail.com

también pueden retener moléculas huéspedes.

Una zeolita está típicamente definida por una relación de silicio aluminio (Si:Al) y por cationes de compensación de carga [5]. Las zeolitas tienen una estructura de poros pequeños que pueden variar en forma y tamaño, la zeolita silicalita posee poros medianos que están entre 5 y 6 Å [5].

La difusión es el principal mecanismo de transporte de las moléculas a través de las zeolitas, y se ha observado que obedece una dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius o de activación térmica [6–9]. En la difusión molecular intervienen dos efectos: efectos energéticos y entrópicos [10].

En este trabajo se construye un modelo analítico que permite entender el comportamiento de las moléculas huéspedes dentro de la zeolita, modelando todas las probabilidades condicionales y correlacionadas que dependen de la temperatura y que definen el comportamiento de las moléculas dentro del espacio confinado, como una generalización de la teoría de difusión de medios correlacionados geoméricamente de Jörg Kärger, además, este modelo se compara con resultados obtenidos por Dinámica Molecular en trabajos previos.

2. Teoría de Medios Correlacionados Geométricamente de Jörg Kärger

La descripción del sistema Zeolita Silicalita fue realizada por Jörg Kärger [11] y supone que los desplazamientos (o saltos) entre intersecciones a través de los canales rectilíneos (eje Y), o a través de los canales zig-zag (eje X), no están correlacionados, mientras que los desplazamientos en el eje Z son una combinación de los desplazamientos de la molécula en los otros dos ejes. Esta correlación conduce a una regla que despreja la “memoria” de la molécula que difunde; es decir, que la molécula estando ubicada en una intersección de canal, proceda a uno de los cuatro segmentos de canales adyacentes con una probabilidad independiente de la historia.

En la Figura 1 se observa la estructura de la Zeolita y la Regla de Correlación Geométrica está descrita por la relación [11]:

$$\frac{c^2}{D_z} = \frac{a^2}{D_x} + \frac{b^2}{D_y}. \quad (1)$$

donde a y b son los parámetros de la celda unitaria de la zeolita en las direcciones del eje X y Y , respectivamente, c es el parámetro de celda en la dirección Z y D_x , D_y y D_z son las difusividades en las direcciones respectivas.

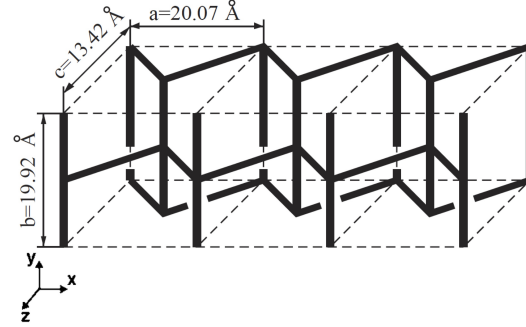


Fig. 1. Unión de celdas unitarias de la Zeolita Silicalita donde se observa la distribución espacial de los canales y el valor de los parámetros de red a , b y c .

La ecuación (1) representa el caso en el que la molécula que difunde se mueve sin correlaciones de otro tipo que no sea la geométrica. Además, no siempre es cierta, lo que implica que los Efectos de Memoria se hacen presentes en la difusión, es decir, ya no se consideran como insignificantes.

2.1. Difusión en Zeolitas

En el interior del sistema Zeolita Silicalita, las moléculas se adsorben sobre la superficie y se mueven a través de ella por saltos entre los mínimos de energía potencial producidos por la superficie del poro. Además, las moléculas enlazadas a la superficie pueden escapar del estado adsorbido si su energía cinética supera a la energía de adsorción, permitiendo así su difusión. Este hecho sugiere una dependencia de la difusividad con la temperatura de tal forma que la difusión en sólidos microporosos es un proceso activado.

A medida que las moléculas difunden a través de los canales de la zeolita bajo la influencia del potencial generado por su superficie, el mecanismo de difusión puede describirse como un proceso activado en el cual la dependencia con la temperatura obedece a la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \frac{-E_{act}}{RT}, \quad (2)$$

donde el factor pre-exponencial D_0 es la difusividad a temperatura infinita y está relacionado con factores geométricos de la zeolita y velocidades térmicas de las

partículas con las cuales intentan saltar entre sitios vecinos. El factor exponencial expresa la probabilidad de las partículas de superar la barrera energética entre estos sitios, definida por E_{act} , R es la constante universal de los gases ideales y T la temperatura. Esta dependencia es consecuencia de la presencia de campos de fuerza en el interior de la zeolita que afectan la difusividad de las moléculas en su interior y desvían su comportamiento de la difusión molecular o libre [10,12–21].

El “escape” térmicamente activado de las moléculas desde un sitio de mínima energía, A , a otro, B , en el interior de la zeolita es la probabilidad de que la molécula atraviese la barrera energética (E_{act}) entre los dos sitios. La Figura 2 muestra un esquema de esta situación.

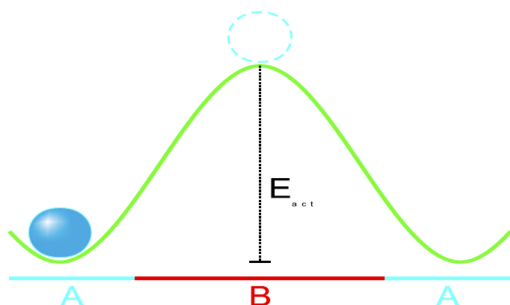


Fig. 2. Barrera de energía potencial para una partícula dentro de la Zeolita [23].

Para mejorar el modelo se incluirán efectos de memoria [22] donde el salto de un mínimo de potencial a otro es recordado por la molécula y ésta tiene una trayectoria previa de la cual depende su movimiento futuro.

2.2. Efectos de Memoria

Como consecuencia de la estructura de canales interconectados de la Silicalita, los coeficientes de difusión de las moléculas huéspedes a través de las diferentes direcciones cristalográficas están relacionadas entre sí. Jörg Kärger propuso una regla de correlación geométrica para la silicalita, la cual está basada en el modelo del caminante aleatorio [11].

Para introducir los efectos de memoria dentro de la Zeolita, Kärger define al parámetro de memoria β , el cual es una medida de desviación de la situación de caminante aleatorio, es decir, cuando $\beta = 1$ se describe la situación donde hay ausencia de memoria y para $\beta \neq 1$ la molécula recuerda la dirección en que se desplaza como se puede observar en la Ecuación 3.

$$\beta = \frac{\frac{a^2}{D_x} + \frac{b^2}{D_y}}{\frac{c^2}{D_z}}. \quad (3)$$

El proceso difusivo, como se ha mencionado, consiste de una secuencia de saltos que, de estar correlacionados, dependen del estado de la molécula en el salto previo, es decir, la historia de estas partículas no debe ser ignorada.

Cuando $\beta > 1$, la difusión a través de los ejes X y Y es significativamente más rápida que a través del eje Z , donde la difusión depende de los desplazamientos combinados en X y Y . Puede sugerirse entonces, que la difusión en el eje Z se suprime a expensas de las otras direcciones, lo cual indica que las moléculas no eligen aleatoriamente la dirección de un próximo paso, sino que prefieren seguir la dirección del paso anterior. El caso extremo, en el que los desplazamientos de las moléculas son esencialmente a través de un sólo canal, se cumpliría que $\beta \gg 1$.

La microdinámica del sistema es mucho mejor descrita por un conjunto de probabilidades de propagación en lugar de una tasa de salto único. Kärger [22] realizó una corrección a su teoría previa haciendo un tratamiento microscópico de la difusión dentro de la Zeolita Silicalita basado en probabilidades condicionales de los distintos procesos de saltos que pueden ocurrir dentro de la estructura en todas las direcciones.

El universo de probabilidades que permiten que la molécula se mueva dentro de la estructura viene dado por:

$$p_{x,x} + p_{x,-x} + 2p_{x,y} = 1, \quad (4)$$

$$p_{y,y} + p_{y,-y} + 2p_{y,x} = 1. \quad (5)$$

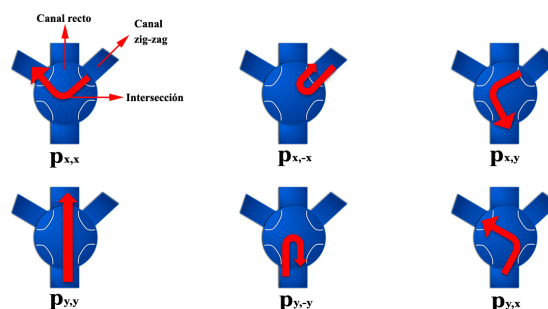


Fig. 3. Representación de las probabilidades condicionales dentro de la zeolita.

La ecuación (4) representa las opciones de movimiento que tienen las moléculas en término de las probabilidades dentro del canal zig-zag y la ecuación (5) representa las opciones dentro del canal recto y pueden ser observados de manera esquemática en la Figura 3. Haciendo uso de las probabilidades condicionales [22] el parámetro de memoria β , ecuación 3, resulta:

$$\beta \approx 1 + 2(p_y \Delta\pi_x + p_x \Delta\pi_y + \Delta\pi_{x,y}). \quad (6)$$

donde

$$p_- = \frac{2(1 - p_{y,x} - p_{x,y})}{1 + p_{y,y} + p_{y,-y}},$$

$$p_+ = \frac{2p_{x,y}}{1 + p_{y,y} + p_{y,-y}}.$$

$\Delta\pi_x$ representa la diferencia de las probabilidades condicionales llevadas a cabo en la dirección X , lo mismo para $\Delta\pi_y$ en la dirección Y y $\Delta\pi_{x,y}$ incluye las posibilidades de cambio de canal en cualquier dirección ya que es igual a $\Delta\pi_{y,x}$ [22]. Explícitamente los valores de $\Delta\pi$ están dados por:

$$\Delta\pi_x = p_{x,x} - p_{x,-x},$$

$$\Delta\pi_y = p_{y,y} - p_{y,-y},$$

$$\Delta\pi_{x,y} = p_{x,x} + p_{x,-x} - 2p_{y,x} = \Delta\pi_{y,x}. \quad (7)$$

Estos pequeños parámetros perturbativos representan desviaciones del caminante aleatorio en la simetría de los saltos involucrados dentro del sistema.

La expresión 6 completa la teoría propuesta por Kärger, sin embargo, ninguna de las probabilidades condicionales está calculada explícitamente, para completar nuestro modelo tenemos que ir a los experimentos y revisar los resultados previos obtenidos por DM.

3. Resultados Previos en Dinámica Molecular

Los resultados que se muestran a continuación fueron obtenidos por DM [10] y contienen importante información que permitió el desarrollo de nuestro modelo.

La Figura 4 (a) muestra la densidad de moléculas de metano en diferentes regiones a lo largo del eje del canal rectilíneo (dirección Y). En este histograma se observa que a bajos valores de temperatura las moléculas se ubican en el segmento de canal rectilíneo. A partir de un valor de temperatura de 150K la presencia preferencial del metano cambia a favor de las intersecciones, lo cual sugiere que estas regiones representan los sitios de mayor estabilidad para el sistema analizado metano-zeolita.

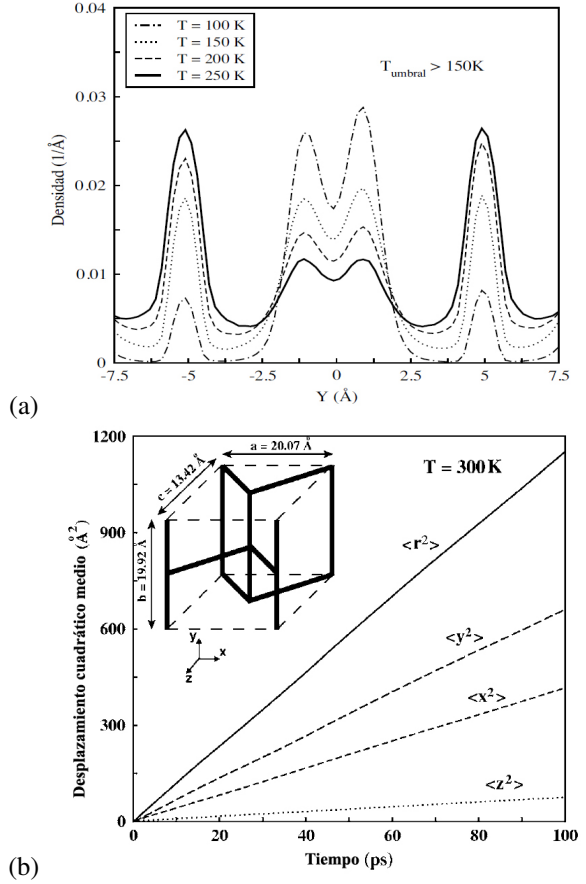


Fig. 4. (a) Histograma de densidad de metano a lo largo del canal rectilíneo de la silicalita rígida para diferentes temperaturas. A medida que disminuye la temperatura desde 250K la preferencia por las intersecciones (indicadas en $Y = \pm 5 \text{ \AA}$) es cambiada a una preferencia por el canal. La temperatura en la cual este cruce ocurre es 150K [24]. (b) Desplazamiento cuadrático medio del metano en función del tiempo a 300K [10].

La estructura de canales tridimensionales de la zeolita silicalita impone un comportamiento anisotrópico de la difusión de las moléculas en su interior. La difusión a lo largo del eje Y , el cual corresponde a la dirección de los canales rectilíneos (ver Figura 1), es mayor que la difusión en la dirección de los canales zig-zag (eje X). Ésta a su vez es mayor que la difusión a lo largo del eje Z , la cual sólo ocurre debido a correlaciones entre los desplazamientos en los otros dos ejes y por lo tanto la difusividad es menor. Ésto se evidencia en la Figura 4 (b), en la que se muestra los desplazamientos cuadráticos medios correspondientes a las moléculas de metano a una temperatura de 300K en función del tiempo.

La Figura 5 (a) corresponde a la dependencia de la difusión del metano con la temperatura, observándose que

en el intervalo de 250K - 400K la difusión tiene un comportamiento tipo Arrhenius cuyo valor pre-exponencial D_0 es independiente de la temperatura y se considera constante en ese intervalo. Sin embargo, como puede observarse (Figura 5 (a)), a temperaturas menores a 250K, el comportamiento Arrhenius de la difusión no se mantiene, y la contribución no-exponencial al proceso de difusión se hace apreciable, es decir, el factor D_0 llega a ser dependiente de la temperatura, y aún para moléculas pequeñas como el metano, suponemos que los efectos entrópicos asociados con D_0 , llegan a ser importantes. Estos efectos entrópicos son esencialmente dependientes del volumen accesible y configuración molecular en función de la temperatura.

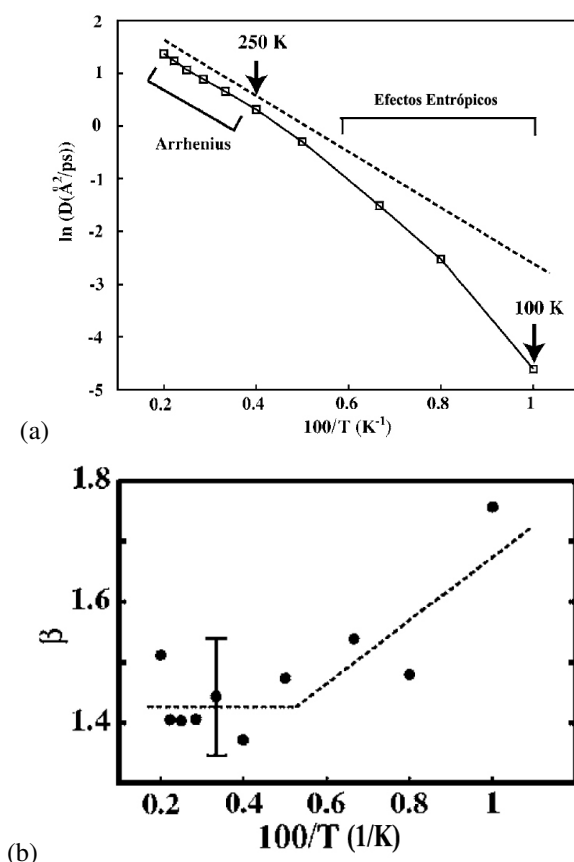


Fig. 5. (a) Dependencia de la difusión del metano con la temperatura [10]. (b) Parámetro de memoria β en función del inverso de la temperatura [10].

En la Figura 5 (b) podemos observar los resultados obtenidos en DM que muestra el parámetro β en función del inverso de la temperatura [10]. Para bajas temperaturas la memoria del sistema aumenta, mientras que para temperaturas más altas se reduce la memoria pe-

ro siempre se conserva un valor diferente de 1 lo cual nos dice que siempre existe una correlación remanente. La fuente de pérdida de memoria en el sistema son los choques con las paredes que termalizan a la molécula, perdiéndose su información dinámica previa.

4. Resultados: Modelo Analítico de Difusión en Espacios Confinados

La teoría de Kärger trata las correlaciones y los efectos de memoria de manera abstracta, sin asignar los mecanismos físicos que generan correlaciones y efectos de memoria (apartando las correlaciones geométricas de la estructura). En este trabajo nos proponemos construir un modelo simple para dar funcionalidades específicas a las probabilidades condicionales de la descripción de Kärger. El modelo contemplará los potenciales internos medidos desde la dinámica molecular y los efectos de reservorios térmicos. Para la creación de este modelo, vamos a concentrarnos en lo que ocurre en la intersección de la zeolita, la cual se visualiza esquemáticamente en la Figura 6.

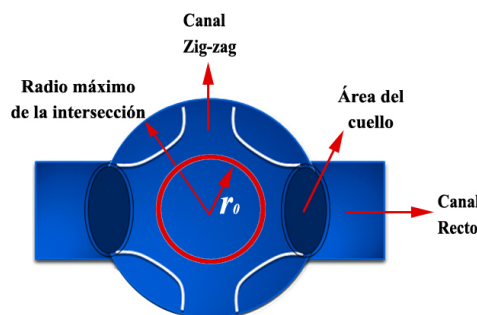


Fig. 6. Intersección de la zeolita (esquema).

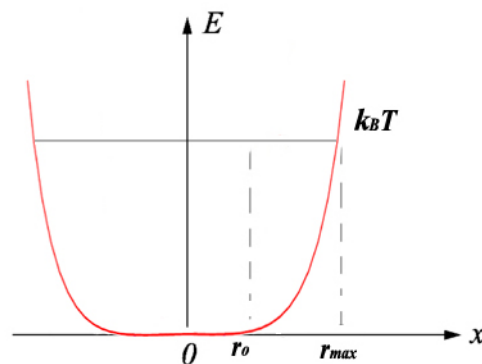


Fig.7. Potencial de confinamiento de las moléculas dentro de la zeolita. r_0 es el radio de la intersección a temperatura cero y r_{max} corresponde al radio máximo que puede alcanzar la intersección al

variar la temperatura.

Las moléculas en el seno de la zeolita se mueven dentro de un potencial de interacción de ellas mismas con la pared de la estructura. Este potencial tiene un mínimo en los centros de canal e intersección y crece en la medida que las moléculas se acercan a la pared [23,24].

Del potencial de interacción de las unidades de silicio con el metano se forma un perfil de potencial en las intersecciones, como se indica en la Figura 7. Como se puede observar, el potencial consta de un parte relativamente plana y luego crece en la medida que la molécula se acerca a la pared. La parte plana se corresponde al radio de la intersección r_0 a temperatura cero, y la parte creciente del potencial corresponde al radio de la intersección que varía con cambios de temperatura.

Las moléculas que difunden se encontrarán entonces en un potencial de confinamiento que tiene la siguiente forma:

$$U = \frac{1}{2}Kr^2(T). \quad (8)$$

$$U = \begin{cases} U_0 & \text{si } r < r_0 \\ \frac{1}{2}Kr^2 & \text{si } r > r_0 \end{cases}$$

donde K es la constante del potencial que surge de la interacción entre las moléculas y las paredes de la intersección de la zeolita, que además podemos aproximar a un potencial armónico, y r_{max} es el radio clásicamente permitido a la temperatura.

Podemos usar el teorema de equipartición de la energía para relacionar la temperatura del sistema con su energía media,

$$U = \frac{1}{2}k_B T, \quad (9)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Al igualar las ecuaciones 8 y 9 se obtiene una expresión para el radio máximo de la intersección, el cual como se había dicho anteriormente, depende de la temperatura.

$$r_{max} = \sqrt{\frac{k_B T}{K}}. \quad (10)$$

Para estimar la probabilidad de que una molécula salga de una intersección nos la imaginamos realizando choques múltiples en su interior. Cada vez que la colisión de una molécula coincide con un cuello, ésta sale de la intersección, de lo contrario continúa en la misma. La probabilidad de escape de una molécula en la intersección puede escribirse de la siguiente manera:

$$P_{esc} = \frac{4A_{cuello}}{A_I} = \frac{4r_{cuello}^2}{4(r_0 + r_{max}(T))^2}. \quad (11)$$

donde estamos tomando en cuenta los 4 cuellos por donde puede salir la molécula de la intersección, 2 correspondientes a los canales rectos y 2 a los canales zig-zag, sustituyendo la ecuación 10 en la ecuación 11,

$$P_{esc} = \frac{4r_{cuello}^2}{4\left(r_0 + \sqrt{\frac{k_B T}{K}}\right)^2}. \quad (12)$$

Hemos tomado el cuello como unos discos de área πr^2 , y la intersección globalmente como una esfera de área A_I .

En la expresión de la probabilidad de escape se debe conocer explícitamente el valor de la constante K , para ello utilizamos resultados obtenidos por Dinámica Molecular de gráficas de potenciales de interacción en función de la coordenada Y del metano [24], y con un ajuste parabólico se obtuvo el valor de la constante K , que resultó $K = 18,8 \frac{KJ}{mol \cdot \text{\AA}^2}$.

En este trabajo se proponen varias hipótesis coherentes que permiten estructurar un modelo analítico final. Para comenzar el proceso, se estudió lo que ocurre en la intersección de la zeolita y se obtuvo una expresión para la probabilidad de escape que tienen las moléculas de salir de ese lugar del sistema, además se hizo énfasis en la dependencia de esta probabilidad con la temperatura.

Ahora bien, en el Sección 2 teníamos varias cantidades conocidas, parámetros perturbativos en función de las probabilidades condicionales ($\Delta\pi_x$), que vamos a retomar para realizar su estudio en los límites de **altas y bajas temperaturas** con el fin de encontrar una dependencia funcional de esas cantidades.

4.1. A Altas Temperaturas

Cuando la molécula viene de alguna dirección y entra a la intersección a altas temperaturas, la misma pierde memoria a causa de los múltiples choques con las paredes. Esto se puede entender porque la intersección es comparativamente grande a altas temperaturas y por lo tanto hay mayor volumen disponible, lo cual hace que los tiempos de residencias sean grandes y la memoria del estado de entrada se pierda.

En términos de las probabilidades correlacionadas esto significa que $p_{x,x}$ es comparable con $p_{x,-x}$, lo mismo que $p_{y,y}$ con $p_{y,-y}$, así, de la ecuación 7 tenemos que,

$$\Delta\pi_{x,y} = 2p_{y,y} - 2p_{x,y}.$$

Entonces $\Delta\pi_x$ y $\Delta\pi_y$ son cero y solo queda $\Delta\pi_{x,y}$. De resultados obtenidos en DM, para altas temperaturas el

parámetro de memoria es siempre mayor que 1, lo que indica que existe un remanente de memoria. De nuestro modelo este remanente viene de la persistencia en la diferencia entre $p_{y,y}$ y $p_{x,y}$ que distingue las probabilidades de continuar en dentro de un mismo canal versus las probabilidades de cambiarse a otro canal.

4.2. A Bajas Temperaturas

Si la molécula viene de alguna dirección y entra a la intersección a bajas temperaturas recordará entonces de donde venía. En este régimen el espacio de la intersección es lo más pequeño posible y la molécula reducirá su estancia al mínimo, conservando la memoria de su estado antes de ingresar a la intersección; luego,

$$p_{x,x} > p_{x,-x},$$

análogamente con $p_{y,y}$ con $p_{y,-y}$.

A bajas temperaturas el parámetro de memoria β se incrementa; mientras menos temperatura hay más memoria y menos colisiones con las paredes del sistema.

4.3. Hipótesis Propuestas en las Probabilidades Condicionales

Como se había mencionado anteriormente, existen probabilidades que relacionan la dirección en que venía la molécula con la que tomará la misma pasando por la intersección, estas probabilidades están condicionadas con la temperatura. En nuestro modelo se proponen las siguientes expresiones analíticas para cada una de estas probabilidades. Es importante señalar que estamos considerando simetría en los canales, es decir, transitar de zig-zag a zig-zag es equivalente a transitar de canal recto a canal recto.

$$p_{y,y} = (p_{max} - p_{asint})e^{-\frac{T}{C}} + p_{asint}. \quad (13)$$

La ecuación (13) representa la probabilidad que tiene una molécula que está en el canal recto de continuar en ese mismo canal y es análoga a $p_{x,x}$ por la consideración de simetría en los canales, p_{max} es la probabilidad máxima, igual a 1, p_{asint} es la probabilidad remanente de la memoria que conserva la molécula en su recorrido y tiene un valor asintótico de 0,3 para el canal recto, este valor se constata en los resultados obtenidos por DM y será calculado detalladamente más adelante, T es la temperatura y C es una constante que resulta del ajuste gráfico del modelo.

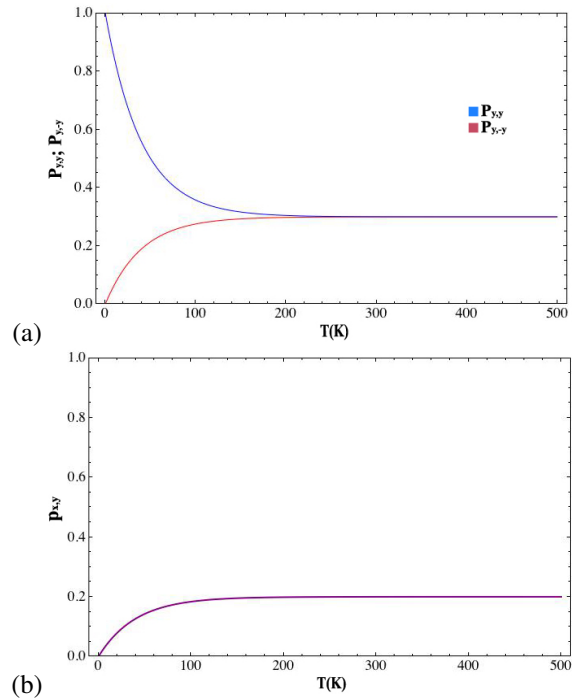


Fig.8. (a) Gráficas de las probabilidades condicionales $p_{y,y}$ y $p_{y,-y}$ donde se observan los límites con la temperatura y las asíntotas. (b) Gráfica de la probabilidad de cambio de canal ($p_{x,y}$).

Al estudiar los límites con la temperatura se encuentran que,

Cuando $T \rightarrow 0$

$$p_{y,y} = p_{max} = 1,$$

Cuando $T \rightarrow \infty$

$$p_{y,y} = p_{asint} = 0,3.$$

En el caso de las probabilidades rebote ($p_{y,-y}$) la expresión será:

$$p_{y,-y} = p_{asint}(1 - e^{-\frac{T}{C}}). \quad (14)$$

Veamos los límites,

Cuando $T \rightarrow 0$

$$p_{y,-y} = 0,$$

Cuando $T \rightarrow \infty$

$$p_{y,-y} = p_{asint} = 0,3.$$

El valor de la constante C que acompaña a la exponencial proviene del ajuste exponencial que se realizó con la probabilidad de escape, este valor resultó 40 K y es una temperatura característica que representa la penetración del potencial propuesto en el sistema.

Por la consideración de simetría en los canales, las probabilidades de cambio de un canal a otro ($p_{x,y}$) resultan $p_{x,y} = p_{y,x}$, y su expresión analítica vendría dada por:

$$p_{x,y} = p_{asintxy}(1 - e^{-\frac{T}{C}}). \quad (15)$$

donde su asíntota ($p_{asintxy}$) es 0,2.

Sus límites,
Cuando $T \rightarrow 0$

$$p_{x,y} = 0,$$

Cuando $T \rightarrow \infty$

$$p_{x,y} = p_{asintxy} = 0,2.$$

Todos los límites, tanto para $p_{y,y}$, $p_{y,-y}$ Figura 8 (a) como para $p_{x,y}$ Figura 8 (b) coinciden con las hipótesis anteriores y validan la expresiones propuestas.

Para realizar el cálculo explícito de las asíntotas miramos el límite de altas temperaturas, teníamos que,

$$\Delta\pi_{x,y} = 2p_{y,y} - 2p_{x,y}, \quad (16)$$

además que,

$$p_{y,y} \approx p_{y,-y},$$

$$p_{x,x} \approx p_{x,-x},$$

entonces,

$$\beta \approx 1 + 2\Delta\pi_{x,y},$$

y la ecuación para altas temperaturas se reduce a,

$$1 = 2p_{y,y} + 2p_{x,y}. \quad (17)$$

Para altas temperaturas el valor de $\beta \approx 1,4$ (obtenido por simulaciones en DM [10]), entonces el valor de $\Delta\pi_{x,y} \approx 0,2$. Utilizando las ecuaciones 16 y 17 se obtienen los valores para las cotas $p_{y,y} \approx 0,3$ y la $p_{x,y} \approx 0,2$. Es importante nuevamente señalar la simetría entre los canales que hemos venido utilizando, donde $p_{y,y}$ es análogo a $p_{x,x}$, lo mismo para $p_{y,-y}$ y $p_{x,-x}$, así como $p_{x,y} = p_{y,x}$.

4.4. El Modelo Final

Hemos venido construyendo un modelo a partir de potenciales a los que están sometidas las partículas en el interior de la zeolita. El siguiente paso es verificar la dependencia del parámetro de memoria β a partir de las hipótesis anteriores. Para ello se debe graficar la ecuación 6, en la cual están contenidas las probabilidades condicionales modeladas y los parámetros perturbativos $\Delta\pi$.

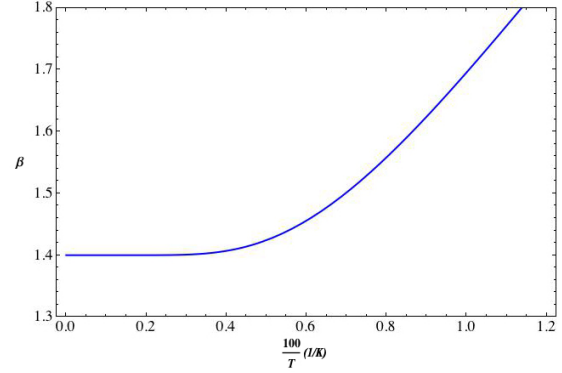


Fig. 9. Gráfica de nuestro modelo analítico de difusión en espacios confinados: β en función de $100/T$ (1/K).

Al graficar el parámetro β se obtiene la Figura 9. Se puede apreciar que el modelo teórico sencillo basado en la probabilidad de escape de la intersección reproduce de forma excelente los cálculos de dinámica molecular (Figura 5 (b)). A pesar de que el ajuste exponencial a una ley de potencia es muy aproximado, se observa poca sensibilidad a la constante de temperatura C dentro de un 20 %. Los márgenes de error en las simulaciones de dinámica molecular son del mismo orden.

En este modelo teórico se tomaron varias aproximaciones como la simetría de los canales donde $p_{y,y}$ es análogo a $p_{x,x}$, lo mismo para $p_{y,-y}$ y $p_{x,-x}$, así como $p_{x,y} = p_{y,x}$, esta aproximación arrojó muy buenos resultados, sin embargo no se descarta la posibilidad de afinar nuestro modelo en este aspecto.

5. Conclusiones

Para obtener resultados que fueran consistentes con las simulaciones, fue necesario seleccionar adecuadamente un potencial asociado con la dinámica del sistema, así como otras consideraciones de simetría de los canales para componer el modelo final.

En el sistema zeolita silicalita centramos nuestra atención en la intersección, cuando hacemos difundir moléculas en el interior de este sistema se varía la temperatura y el radio de esta intersección aumenta, lo que da lugar a cambios en los **efectos de memoria**, estos efectos se incrementan a medida que el radio de la intersección disminuye, lo cual parece intuitivo ya que las regiones grandes de intersección prolongan el tiempo de residencia de la molécula en su interior, tendiendo ésta a perder información de su historia, además estos efectos aumentan a medida que la temperatura disminu-

ye, entonces podemos decir que los efectos de memoria siempre están presentes en la difusividad y no pueden ser despreciados.

Se modelaron las probabilidades condicionales de saltos entre distintos locales de mínima energía en presencia de un reservorio térmico de acuerdo con la teoría de Jörg Kärger de medios correlacionados geométricamente proponiendo expresiones analíticas que reprodujeran el comportamiento de las moléculas huéspedes dentro del sistema en los límites de altas y bajas temperaturas, y además se construyeron gráficos donde se observa claramente ese comportamiento.

Las expresiones analíticas para las probabilidades condicionales nos permitieron obtener la gráfica final de nuestro modelo que relaciona el parámetro de memoria β con la temperatura, la cual reprodujo en su totalidad los resultados previos de simulaciones en dinámica molecular.

Agradecimientos

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), el Centro de Estudios Avanzados (CEA), el Centro de Física y el Laboratorio de Física Estadística de Sistemas de Desordenados por facilitar la infraestructura requerida para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] F. Machado y C. López, "CYTED: Sub Programa V Catálisis y Adsorbentes. Tópicos Moleculares, 1er Curso Iberoamericano". Diciembre 1993.
- [2] F. Kapteijn, "Temperature and occupancy dependent diffusion of n-butane through a silicalite-1 membrane". Microporous Materials, 3, 227 (1994).
- [3] F. Machado, "Influencia de la composición y topología sobre las propiedades catalíticas de dos zeolitas comercialmente importantes". Trabajo de Ascenso, UCV, febrero 1986.
- [4] M. Sanoja, "Desarrollo de catalizadores para hidrocrackeo e hidroisomerización de parafinas pesadas Fischer-Tropsch". UCV, septiembre 2002.
- [5] G. GIANNETTO, "Zeolitas: Propiedades y Aplicaciones", Editorial Innovación Tecnológica, Caracas (1990).
- [6] S. FRITZSCHE, M. WOLFSBERG, R. HABERLANDT, "Equilibration of the kinetic energy in small zeolite cavities", Chem. Phys., 289, 321 (2003).
- [7] P. DEMONTIS, E. FOIS, G. SUFFRITTI, S. QUARTIERI, "Diffusion on methane in silicalite", J. Phys. Chem., 94, 4329 (1990).
- [8] P. DEMONTIS, G. SUFFRITTI, E. FOIS, S. QUARTIERI, "Temperature dependence of diffusion of methane in silicalite", J. Phys. Chem., 96(3), 1482 (1992).
- [9] P. DEMONTIS, G. SUFFRITTI, P. MURA, Chem. Phys. Lett., 191, 553 (1992).
- [10] F. LÓPEZ, R. PÉREZ, F. RUETTE, E. MEDINA, "Interplay of entropic and memory effects in diffusion of methane in silicalite zeolites", Phys. Rev. E., 72, 061111 (2005).
- [11] J. KÄRGER, "A simple means to correlate the coefficients of anisotropic diffusion in ZSM-5 type zeolites", J. Phys. Chem., 95, 5558 (1991).
- [12] D.C. Rapaport, "The art of molecular simulation". Cambridge University Press, 2Ed, 2004.
- [13] D. Frenkel, B. Smit, "Understanding molecular simulations". Academic Press, 2002.
- [14] F. REIF, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics", McGraw-Hill (1965).
- [15] H. RAMANAN, S. AUERBACH, "Modeling Jump Diffusion in Zeolites: I. Principles and Methods", NATO-ASI Series C: Fluid Transport in Nanopores, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2004.
- [16] G. MAURIN, "Diffusion Fundamentals", 2, 33.1, (2005).
- [17] F. DULLIEN, "Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure", 2Ed.
- [18] R. K. PATHRIA, "Statistical Mechanics", 2Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
- [19] D. A. MCQUARRIE, "Statistical Mechanics", University Science Books, California, 2000.
- [20] N. ALLINGER, H. YOUNG, "Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for hydrocarbons", J. Am. Chem. Soc., 111, 8551 (1989).
- [21] B. SMIT, T. MAESEN, "Molecular simulations of zeolites: adsorption, diffusion, and shape selectivity", Chem. Rev., 108, 4125 (2008).
- [22] S. FRITZSCHE, J. KÄRGER, "Memory effects in correlated anisotropic diffusion", Europhys. Lett., 63(3), 465 (2003).
- [23] F. LÓPEZ, "Efectos entrópicos acoplados a la difusión y distribución de alcanos en el interior de zeolitas", T.E.G para optar al título de Magister Scientiarum, IVIC, Caracas (2005).
- [24] R. PÉREZ, "Efectos de entropía y memoria asociados a la difusión de metano y etano en zeolita silicalita", T.E.G para optar al título de Magister Scientiarum, UCV, Caracas (2010).